

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-67498

(P2004-67498A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.⁷CO1B 31/12
HO1G 9/058

F I

CO1B 31/12
HO1G 9/00 301A

テーマコード (参考)

4G146

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-150869 (P2003-150869)
 (22) 出願日 平成15年5月28日 (2003.5.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-173146 (P2002-173146)
 (32) 優先日 平成14年6月13日 (2002.6.13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000181343
 鹿島石油株式会社
 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
 (71) 出願人 390001177
 クラレケミカル株式会社
 岡山県備前市鶴海4342
 (71) 出願人 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (74) 代理人 100081994
 弁理士 鈴木 俊一郎
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (74) 代理人 100107043
 弁理士 高畑 ちより

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭およびそれを用いた電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 高い体積容量密度 (F/cm^3) を有し、長期サイクル特性、すなわち耐久性に優れた電気二重層キャパシタ並びにその電極として用いることのでき得る活性炭およびその製造法を提供すること。

【解決手段】 特定の (i) 表面構造および/または特定の (ii) 酸素含有量および表面官能基量および/または特定の (iii) 遷移金属および/または遷移金属化合物含有量を有する活性炭を電気二重層キャパシタの電極として用いることにより、体積容量密度 (F/cm^3) および長期サイクル特性が格段に改善された電気二重層キャパシタ。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素吸着法により測定した BET 比表面積が $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ窒素吸着によるセーフロット法により測定した細孔容積が 0.3 ml/g 以上であることを特徴とする活性炭。

【請求項 2】

窒素吸着法により測定した BET 比表面積が $700 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ窒素吸着によるセーフロット法により測定した細孔容積が $0.3 \sim 0.4 \text{ ml/g}$ であることを特徴とする活性炭。

【請求項 3】

酸素含有量が 4 重量% 以下であり、かつ塩酸滴定法により求められるカルボキシル基、キノン基、水酸基およびラクトン基からなる表面官能基のうち、少なくとも 1 種の官能基量が 0.5 meq/g 以下であることを特徴とする活性炭。

【請求項 4】

ニッケル含有量が 20 PPM 以下、鉄含有量が 5 PPM 以下、銅および銀の含有量がそれぞれ 1 PPM 以下であり、かつ遷移金属および/または遷移金属化合物の総量が 200 PPM 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれが 1 項に記載の活性炭。

【請求項 5】

電極化して得られる成形密度が $0.80 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ であり、かつ電気二重層キャパシタ体積容量密度が 30 F/cm^3 以上の範囲となる請求項 4 に記載の活性炭。

【請求項 6】

易黒鉛化性炭素材をアルカリ賦活処理して得られることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の活性炭。

【請求項 7】

前記易黒鉛化性炭素材の原料である炭素前駆体が合成メソフェーズピッチであることを特徴とする請求項 6 に記載の活性炭。

【請求項 8】

炭素前駆体を $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ にて炭化処理を行った後、アルカリ金属化合物の存在下にアルカリ賦活処理する際に、アルカリ金属化合物の添加量を炭化物に対して重量比にて $1.5 \sim 2.5$ とし、かつ $350 \sim 500^\circ\text{C}$ にて一定時間保持した後、昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以上にて $700 \sim 800^\circ\text{C}$ まで昇温し、該温度にて一定時間保持することによりアルカリ賦活を行うことを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の活性炭の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の活性炭を電極として用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性炭およびそれを用いた電気二重層キャパシタに関し、さらに詳しくは、サイクル特性に優れた高容量の電気二重層キャパシタの電極として用い得る活性炭およびその製造方法並びに該活性炭を電極として備えた電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話やノート型パソコンなどの新しい電子機器が次々に出現し、これら商品の小型軽量化、携帯化などの開発競争から、それに内蔵される IC メモリやマイコンなども小型高性能化が進んでいる。ところが、このような IC メモリなどの素子やマイコンは、電力瞬断時に電子機器のメモリ消却や機能停止などの誤作動を起こす恐れがある。実際、コンピューター機器は、適切な対策を講じなければ $10 \sim 20\%$ のわずかな電圧低下であっても、電圧低下が $0.003 \sim 0.02$ 秒間続くだけで、機能停止やメモリ喪失などが

10

20

30

40

50

起こり、電子機器の機能が麻痺してしまう。

【0003】

この対策として、Ni-Cd電池やアルミ電解コンデンサがバックアップ電源として用いられてきた。しかし、これらの電源は使用温度範囲、充放電のサイクル回数、容量、急速充放電性およびコストなどの点で十分なものではなかった。

【0004】

この市場ニーズに応え開発されたものが電気二重層キャパシタである。当初、電気二重層キャパシタには活性炭が電極材として用いられてきたが、最近、より高比表面積を有する活性炭素繊維を用いた電気二重層キャパシタが注目されるようになってきている。

【0005】

さらに従来の小電力分野から電気自動車用バッテリーの補助電源などの大容量分野への応用が考えられ、一部、減速時の回生運動エネルギーをキャパシタに充電し、加速時に逆に放電してエンジンの出力の補助をさせるという目的でキャパシタを搭載した乗用車が参考出品の段階に来ている。

10

【0006】

電気二重層の研究の歴史は古く1879年のHelmholtzに遡ることができる。一般に、異なる二相が接触すると、界面に正、負の電荷が短距離を隔てて配列する。この界面にできた電荷分布を電気二重層と呼ぶ。

【0007】

電気二重層キャパシタは、この電気二重層に電圧を加えて電荷を蓄積するものである。しかし、実用化には長時間を要し、ようやく1980年代の初めになって、この原理を用いたファラッド単位の大容量コンデンサの出現をみた。

20

【0008】

電気二重層キャパシタは、電極表面と電解液との界面に形成される電気二重層を利用した大容量のコンデンサであり、充放電に通常の二次電池のような化学反応を伴わない。このために、二次電池と比較して内部抵抗が格段に低く大電流放電が可能である。さらに、充放電回数の制限が無いという特徴も有している。

【0009】

しかし、電気二重層キャパシタの最大の問題点は、二次電池に比べてエネルギー密度が低いという点であって、この点を改良すべく現在各種の検討がなされている。

30

【0010】

電気二重層キャパシタには、フロビレンカーボネートなどの有機系極性溶媒に過塩素酸リチウムあるいは4級アンモニウム塩などの電解質を溶解させた有機溶媒系電解液を使用するものと、硫酸水溶液あるいは水酸化カリウム水溶液のような水溶液系電解液を使用するものの、大きく分けて2種類が存在する。

【0011】

水溶液系電解液を使用した場合には、キャパシタの容量を、有機溶媒系電解液を使用した場合の約1.3倍から2倍に上げることができ、さらに内部抵抗を1/5から1/10に下げることができる。

【0012】

水溶液系電解液を使用した場合に内部抵抗を下げる理由が、水溶液系電解液の電気抵抗が低いことに起因しているが、水溶液系電解液を使用する場合には、電圧を1V余りまでにしか上げることができないため体積当たりの蓄電エネルギー量は少ないという短所も併せ持っている。

40

【0013】

一方、有機溶媒系電解液を使用した場合には、電気二重層キャパシタの電圧を最高3V以上まで上げることができ、キャパシタの体積当たりの蓄電エネルギー量（蓄電エネルギー量 $=1/2 CV^2$ で与えられる。C：キャパシタ容量、V：電圧）を上げることが可能であるため、容積当たりのエネルギーの高密度化という観点からは、有機溶媒系電解液の方が有利である。

50

【0014】

これらの電気二重層キャパシタの電極材料としては、比表面積の大きな活性炭や活性炭素繊維が最適と考えられ、各方面で炭素材料の最適化の研究が盛んである。

【0015】

電気二重層キャパシタの電極材は、通常、ヤシ殻、石炭やフェノール樹脂などの難黒鉛化性炭素材（いわゆる、ハードカーボン）を原料とし、水蒸気や二酸化炭素などによるガス賦活により得られる高比表面積の活性炭を用いて製造されている。このような活性炭を電極材として用いた電気二重層キャパシタでは、炭素材と水蒸気や二酸化炭素などとの反応による脱炭素現象によって得られた細孔により、電気二重層が形成される界面を増加させて、単位重量当たりの充放電容量を向上させることができる。

10

【0016】

しかし、一般的に、単位重量当たりの放電容量が大きな電気二重層キャパシタ用電極を得るためには、BET法で $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する活性炭が必要とされ、この場合、賦活収率が20重量%以下まで低下するような賦活処理が必要となり、得られる活性炭の製造コストを上昇させるだけでなく、活性炭そのものの嵩密度が低く、電極材としての嵩密度を高くできないなどの問題点を有している。

【0017】

また、本発明者らの測定によると、これら難黒鉛化性炭素材を原料とし、かつBET比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭を用いた電極材の有機溶媒系での放電容量は、 30 F/g 程度であり、この値は、上記比表面積から期待される値には達していない。これは、BET法で示される比表面積がすべて電気二重層の形成に利用されているわけではないことを示しているものと考えられる。

20

【0018】

ところで、活性炭の製造において、比表面積を大きくするために炭素繊維をアルカリ金属化合物の共存下にて賦活する方法（以下、アルカリ賦活という）が提案されている（特開平1-139865号公報（特許文献1）参照）。

【0019】

また、この技術をビッチなどの易黒鉛化性炭素材、特に、メソフェーズビッチを炭化して得た炭素材に使用する試みがなされている。例えば、特開平5-247731号公報（特許文献2）には、メソフェーズを50%以上含むビッチ（以下、メソフェーズビッチということがある）を紡糸して得たビッチ繊維を不融化・炭化し、得られた炭素繊維（以下、メソフェーズビッチ系炭素繊維ということがある）をアルカリ賦活することにより高比表面積（特に、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上）を有する活性炭素繊維を製造する方法が開示されている。

30

【0020】

さらに、近年では、易黒鉛化性炭素材をアルカリ賦活して得た活性炭素繊維を、電気二重層キャパシタ用の電極材として用いることが試みられている。例えば、特開平5-258996号公報（特許文献3）には、メソフェーズビッチ系炭素繊維をアルカリ賦活して得た、比表面積 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭素繊維を、水または酸類で脱灰した後、繊維の形状が残らない程度に粉碎、成形してなる電気二重層コンデンサー用電極、メソフェーズビッチ系炭素繊維をアルカリ賦活して得られる比表面積 $500\sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭素繊維を電極材として用いた電気二重層キャパシタ（特開平10-121336号公報（特許文献4）参照）、および特定の方法で得られたメソフェーズビッチ系炭素繊維を粉碎した後に、アルカリ賦活して得られ、かつ特定の細孔分布を有する活性炭素繊維を電極材として用いた電気二重層キャパシタ（特開平11-222732号公報（特許文献5）参照）が提案されている。

40

【0021】

キャパシタ用活性炭の細孔状態を規定した特許は、過去には特許第2548546号公報（特許文献6）、特許第2548547号公報（特許文献7）があるが比表面積 $2000\sim 3500\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.5\sim 3.0\text{ ml/g}$ であり、また、特開2002-8

50

3748号公報（特許文献8）では細孔容積0.5～1.8 ml/gを有する活性炭が開示されているものの、いずれも本願で規定されるものに比べて多孔質度が高い。その他、キャパシタ用として限定していないものも含まれるが、アルカリ賦活を用いた系として特開平7-215711号公報（特許文献9）、特開平8-34605号公報（特許文献10）、特開平8-119614号公報（特許文献11）などには、得られた活性炭の比表面積が開示されており、いずれの場合も1000 m²/g以上の高比表面積をターゲットとしている。本発明者らによるキャパシタ容量測定によれば、これらの活性炭は、単位重量当たりでは高容量が得られるものの細孔が発達し過ぎるため電極密度が上がらず、単位体積当たりの容量が低くなるという欠点を有する。

【0022】

また、本願で規定されたものより多孔質度の低い例としては、特開平11-297577号公報（特許文献12）などがあり、比表面積が0.5～290 m²/gの炭素質物質からなる電気二重層キャパシタを開示している。このような活性炭は、電極密度を高くできるため高い体積当たりの容量を発現できるものの、細孔の発達が不十分なためキャパシタ充放電を繰り返すと電解質の出入りが困難となり、抵抗値の上昇、電極膨張による構造の破壊によりサイクル劣化が大きくなるという欠点を有する。

【0023】

その他、高い耐久性を得るための方法が、国際公開WO00/11688号公報（特許文献13）や特開2001-89119号公報（特許文献14）などには開示されているが、これらは体積容量密度（F/cm³）の低下を伴うため望ましくない。よって、耐久性が高く、かつ高い体積容量密度（F/cm³）が得られる電気二重層キャパシタ用活性炭とその製造法については特定されていなかった。

【0024】

【特許文献1】

特開平1-139865号公報

【特許文献2】

特開平5-247731号公報

【特許文献3】

特開平5-258996号公報

【特許文献4】

特開平10-121336号公報

【特許文献5】

特開平11-222732号公報

【特許文献6】

特許第2548546号公報

【特許文献7】

特許第2548547号公報

【特許文献8】

特開2002-83748号公報

【特許文献9】

特開平7-215711号公報

【特許文献10】

特開平8-34605号公報

【特許文献11】

特開平8-119614号公報

【特許文献12】

特開平11-297577号公報

【特許文献13】

国際公開WO00/11688号公報

【特許文献14】

特開 2001-89119 号公報

【0025】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の従来技術の欠点を解消し、高い体積容量密度 (F/cm^3) を有し、長期サイクル特性、すなわち耐久性に優れた電気二重層キャパシタ並びにその電極として用いることのでき得る活性炭およびその製造法を提供することを課題とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために、種々の研究を重ねた結果、易黒鉛化性炭素材などの炭素前駆体を特定温度にて炭化処理した後、特定量のアルカリ金属化合物の存在下にて、特定温度および昇温速度にてアルカリ賦活処理を行って製造する活性炭が、特定の (i) 表面構造および/または特定の (ii) 酸素含有量および表面官能基量および/または特定の (iii) 遷移金属および/または遷移金属化合物含有量を有し、該活性炭を電気二重層キャパシタの電極として用いると、長期サイクル特性が格段に改善された電気二重層キャパシタが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0027】

本願で規定した BET 比表面積 $1200 m^2/g$ 以下、かつ窒素吸着によるセーフロット法により測定した細孔容積が $0.3 ml/g$ 以上という物性を有する活性炭は、良好な長期サイクル特性を示す。さらに、多孔質度を、BET 比表面積 $700 \sim 900 m^2/g$ 、かつ窒素吸着によるセーフロット法により測定した細孔容積が $0.3 \sim 0.4 ml/g$ へと厳密に制御することにより電気二重層キャパシタ体積容量密度が $30 F/cm^3$ 以上の高容量となり、同時に優れた耐久特性を発現でき得る。

【0028】

高い耐久特性を得るためには上記のような活性炭の物性を満たし、かつ同時に活性炭内の不純物量を低減することが重要である。種々検討の結果、比表面積および細孔容積を最適化し、不純物金属含有量と酸素含有量とを低減することにより本願の活性炭を発明するに至った。

【0029】

上記のような物性を有する活性炭は、易黒鉛化性炭素材であるメソフェーズビッチ系炭素材、特に合成メソフェーズビッチを原料炭素前駆体として用い、特定の温度および昇温速度にて、アルカリ賦活による処理方法を用いて製造することが望ましい。一般的に、比表面積および細孔容積は、活性炭の製造条件により調整できるが、合成メソフェーズビッチを用いて製造すると、そのビッチの分子構造に起因して賦活反応が均一となるため、各炭素粒子内に均一な細孔を形成でき、高容量で、高い耐久性をもつキャパシタが得られる。さらに、この方法では炭素材からの活性炭の取得率が 83% 以上と高い。

【0030】

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、窒素吸着法により測定した BET 比表面積が $1200 m^2/g$ 以下であり、かつ窒素吸着によるセーフロット法により測定した細孔容積が $0.3 ml/g$ 以上である活性炭が提供される。

【0031】

また、本発明の第 2 の発明によれば、窒素吸着法により測定した BET 比表面積が $700 \sim 900 m^2/g$ であり、かつ窒素吸着によるセーフロット法により測定した細孔容積が $0.3 \sim 0.4 ml/g$ である活性炭が提供される。

【0032】

さらに、本発明の第 3 の発明によれば、酸素含有量が 4 重量% 以下であり、かつ塩酸滴定法により求められるカルボキシル基、キノン基、水酸基およびラクトン基からなる表面官能基のうち、少なくとも 1 種の官能基量が $0.5 meq/g$ 以下である活性炭が提供される。

【0033】

また、本発明の第 4 の発明によれば、第 1 ないし第 3 のいずれかの発明において、ニッケ

ル含有量が20 P P m以下、鉄含有量が5 P P m以下、銅および銀の含有量がそれぞれ1 P P m以下であり、かつ遷移金属および／または遷移金属化合物の総量が200 P P m以下である活性炭が提供される。

【0034】

また、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、電極化して得られる成形密度が0.80～0.95 g/cm³であり、かつ電気二重層キャパシタ体積容量密度が30 F/cm³以上の範囲となる活性炭が提供される。

【0035】

また、本発明の第6の発明によれば、第1ないし第5のいずれかの発明において、易黒鉛化性炭素材をアルカリ賦活処理して得られる活性炭が提供される。

【0036】

また、本発明の第7の発明によれば、第6の発明において、易黒鉛化性炭素材の原料である炭素前駆体が合成メソフェーズビッチである活性炭が提供される。

【0037】

さらに、本発明の第8の発明によれば、第1ないし第7のいずれかの発明における活性炭が、炭素前駆体を500～1000℃にて炭化処理を行った後、アルカリ金属化合物の存在下にてアルカリ賦活処理する際に、アルカリ金属化合物の添加量を炭化物に対して重量比にて1.5～2.5とし、かつ350～500℃にて一定時間保持した後、昇温速度300℃/時間以上にて700～800℃まで昇温し、該温度にて一定時間保持するアルカリ賦活を行うことにより製造されたものである活性炭の製造方法が提供される。

【0038】

さらに、本発明の第9の発明によれば、第1ないし第7のいずれかの発明における活性炭を電極とする電気二重層キャパシタが提供される。

【0039】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

(I) 活性炭の製造方法

本発明に係る活性炭の製造方法では、

(i) 炭素前駆体を特定の温度で炭化処理する炭化工程、および

(ii) 得られた炭化物を特定の条件下にてアルカリ賦活処理して活性炭を製造するアルカリ賦活工程を含む。

【0040】

以下、工程毎に、本発明の製造方法を詳細に説明する。

(i) 炭化工程

本発明の(i)炭化工程にて原料として用いる炭素前駆体は、難黒鉛化性炭素材および易黒鉛化性炭素材のどちらでも使用可能であるが、賦活収率が高く、かつより高い電極性能が得られるので易黒鉛化性炭素材の原料としての使用が好ましい。

【0041】

該易黒鉛化性炭素材としては、合成系、石油系もしくは石炭系のメソフェーズビッチや石油系もしくは石炭系のコークスを不活性雰囲気中500～1000℃で焼成したもののおよび焼成温度500～1000℃で製造されたメソフェーズビッチ系炭素繊維などが好ましく用いられる。

【0042】

また、本発明の炭化物の形状は、粒状、粉状、塊状またはメルトブロー紡糸法などにより紡糸した炭素繊維あるいはその粉碎物であってもよい。

【0043】

本発明の炭化処理は、窒素などの不活性ガス中、500℃以上1000℃以下の温度範囲にて行うが、不活性ガス中、600℃以上800℃以下の温度範囲において炭化処理することが好ましい。

【0044】

上記温度範囲外の温度にて炭化処理を行った炭化物では、後述の(し)アルカリ賦活工程で得られる活性炭の小さな細孔の存在比率が低くなる傾向がある。このような活性炭では、十分なキャパシタ容量の増加効果を得ることができないことがある。

【0045】

すなわち、炭化処理温度が1000℃を超えると、炭化物の黒鉛構造が必要以上に発達し、アルカリ賦活速度が極端に遅くなり(し)アルカリ賦活工程において長時間を要す他、炭化処理コストが増加する。

【0046】

一方、炭化処理温度が500℃未満では、アルカリ賦活の進行速度は速いものの、キャパシタ容量の向上が殆ど認められず、従ってキャパシタ容量を高くするために、比表面積を大きくする必要が生じる結果、賦活収率が低下してコストが増加する。さらに、賦活収率の低下に伴い得られる活性炭の嵩密度が低下し、単位体積当たりのキャパシタ容量も小さくなる。なお、炭化処理時間は、0.5～3時間程度でよい。

10

【0047】

また、炭化物の粒径は、レーザー回折方法による平均粒径で表示すると、5μm以上50μm以下であることが好ましく、さらに好ましくは10μm以上30μm以下である。

【0048】

該平均粒径が50μmを超えると粒子の内部までアルカリ賦活反応が進行しにくく、かつ電極材の嵩密度が高くなりやすい傾向がある。また、該平均粒径が5μm未満であると、アルカリ賦活反応の制御が難しく、かつ賦活後の洗浄処理などが困難となる傾向がある。

20

【0049】

本発明の(し)アルカリ賦活工程においては、このようにして得られた炭化物をアルカリ賦活する。

(し)アルカリ賦活工程

本発明における(し)アルカリ賦活工程で用いられるアルカリ金属化合物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、亜硝酸カリウム、硫酸カリウムおよび塩化カリウムなどを例示でき、中でも水酸化カリウムが特に好ましい。

【0050】

このようなアルカリ金属化合物は、炭化物に対する重量比にて1.5～2.5(倍)、好ましくは1.8～2.2(倍)の量で用いる。

30

【0051】

アルカリ金属化合物の重量比が1.5(倍)未満では得られる活性炭の細孔形成の効率が低下する傾向があり、一方、重量比が2.5(倍)を超えて添加してもその効果が得られず、中和などの後処理工程のコスト増となり、また装置の保守性および安全性の面からも好ましくない。

【0052】

アルカリ賦活処理は、具体的に、このような重量比の炭化物とアルカリ金属化合物とを均一に混合した後、窒素などの不活性ガス中、350～500℃、好ましくは380～450℃にて、好ましくは2～4時間、さらに好ましくは2～3時間保持した後、昇温速度300℃/時間以上、好ましくは400℃/時間以上、さらに好ましくは500℃/時間以上にて700～800℃、好ましくは730～770℃まで昇温して、その温度にて好ましくは2～4時間、さらに好ましくは2～3時間保持することにより行う。

40

【0053】

炭化物とアルカリ金属化合物とを均一に混合後、不活性ガス中における保持温度が350℃未満であるとアルカリ金属化合物中の水分の除去が不十分となり、その後の昇温で著しく発泡する。一方、500℃を超えると脱水と賦活反応が同時に進行し、性能が低下する。また、その時の保持時間が2時間未満であると脱水が不十分であり、一方、4時間を超えても、その効果は変わらないため、いずれも好ましくない。該保持温度からの昇温速度が300℃/時間未満であると細孔容積が増大せず、耐久性が低下する。さらに、昇温後の保持温度が700℃未満であると賦活反応が十分に進行せず、容量が発現しない。一方

50

、800℃を超えると炭化が進行し、賦活により形成された細孔が収縮して容量が低下する。また、その時の保持時間が2時間未満であると賦活反応が不十分であり、一方、4時間を超えても賦活が終了しておりその効果が見られないので、いずれも好ましくない。

【0054】

上記アルカリ賦活処理には、トレーなどの賦活反応容器を使用する。賦活反応容器は、加熱・昇温を行う反応炉に投入し、上記の温度条件下にて賦活処理を行うが、該反応炉はバッチ式、連続式の制限はない。例えば、ボックス炉、ベルト炉、トレーフレッシャー炉などを使用することが可能である。

【0055】

すなわち、アルカリ賦活処理は、通常、ニッケル製のアルカリ賦活反応容器に反応体である炭化物とアルカリ金属化合物との混合物を導入し、該反応容器全体を窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中の反応炉内にて、加熱・昇温することにより行う。

10

【0056】

このようにして得られた活性炭は、常温に冷却した後、例えば、温水および／または温塩酸水などによる洗浄にて未反応のアルカリ金属化合物を除去するとともに、含有する遷移金属および／または遷移金属化合物を所定量まで低減して使用することが好ましい。

【0057】

以下、本発明の活性炭について説明する。

(I) 活性炭

本発明の活性炭は、上記の製造方法にて得られたものであることが好ましいが、下記の物性を有する活性炭であれば、どのような製造方法によるものであってもよい。

20

【0058】

本発明の活性炭は、特定の(i)表面構造(比表面積および細孔容積)および／または特定の(ii)酸素含有量および表面官能基量および／または特定の(iii)遷移金属および／または遷移金属化合物含有量を有するものである。

(i) 表面構造

本発明の活性炭は、比表面積 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ細孔容積 0.3 ml/g 以上とすることにより良好な耐久特性を示し、さらに好ましい範囲を比表面積 $700\sim 900\text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ細孔容積 $0.3\sim 0.4\text{ ml/g}$ とすることにより良好な耐久特性と高体積容量密度(F/cm^3)とを両立できる。細孔容積が 0.3 ml/g 未満であると耐久特性が著しく低下し、比表面積が $1200\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると著しい体積容量密度低下が生ずることは明らかである。

30

【0059】

本発明における比表面積は、窒素吸着によるBET法により測定し、測定精度を考慮して一の位を四捨五入して表示した値である。また、細孔容積を解析する手法としては種々の方法があるが、測定する細孔径によって最も適当な手法を選択することが正確な情報を得るために重要である(参考文献:「吸着の科学」近藤精一、石川達雄、安部郁夫共著、丸善株式会社)。

【0060】

本発明の活性炭は、窒素吸着等温線がI型を呈することより細孔径が 2 nm 以下のマイクロポアで構成されていることが分かった。よって、本発明の細孔容積は、解析方法として有効であるセーフロット法を使用して算出した値である。したがって、特に指定がない場合にも本発明の活性炭の細孔容積は、マイクロポア細孔容積を意味する。さらに、本活性炭の特徴としてD-H法から 2 nm 以上のメソポア細孔容積を算出し、全細孔容積のマイクロポア比率が70%以上であることを確認した。

40

(ii) 酸素含有量および表面官能基量

本発明の活性炭は、その酸素含有量が4重量%以下、好ましくは3重量%以下、かつカルボキシル基、キノン基、水酸基およびラクトン基からなる表面官能基のうち、少なくとも1種の官能基量が 0.5 meq/g 以下、好ましくは 0.3 meq/g 以下、さらに好ましくは 0.2 meq/g 以下である。

50

【0061】

酸素含有量が4重量%を超えるか、またはカルボキシル基、キノン基、水酸基およびラクトン基からなる表面官能基の全ての量が、それぞれ0.5meq/gを超えると、酸素ガス発生源となったり、表面官能基が電解液と反応したりして、本発明の活性炭を電極として用いた電気二重層キャパシタの長期サイクル特性を著しく低下させる。

【0062】

なお、本発明の酸素含有量は、元素分析値であり、表面官能基の量は、一般的に知られている塩酸滴定法によって測定した(H. P. Boehm, Advan. Catal., 1966, 16, 179)。すなわち、活性炭試料に▲1▼ナトリウムエトキシド▲2▼水酸化ナトリウム▲3▼炭酸ナトリウム▲4▼炭酸水素ナトリウムの各溶液を個別に加え、数時間した後、液中の未反応のアルカリ試薬を塩酸で滴定し官能基を定量した。

10

【0063】

すなわち、ナトリウムエトキシドは、すべての官能基(キノン基、ラクトン基、水酸基、カルボキシル基)と反応する、水酸化ナトリウムはキノン基と反応しない、炭酸ナトリウムはキノン基および水酸基と反応しない、炭酸水素ナトリウムはカルボキシル基とのみ反応するので、各々の滴定量を差し引きすることによって各官能基を定量することが可能である。

(iii) 遷移金属および/または遷移金属化合物含有量

本発明の活性炭の遷移金属および/または遷移金属化合物含有量は、その遷移金属および/または遷移金属化合物の総量が200ppm以下、好ましくは150ppm以下、ニッケル含有量が20ppm以下、好ましくは15ppm以下、鉄含有量が5ppm以下、好ましくは3ppm以下、銅および銀含有量が、それぞれ1ppm以下、好ましくは、それぞれ0.5ppm以下である。

20

【0064】

これらの遷移金属および/または遷移金属化合物は、原料である炭素前駆体に含有されるもの、もしくは各処理工程中に装置および/または機器との接触部から活性炭中に混入するものなどであるが、これらの遷移金属が上記の範囲を超えると、電解液を分解し耐久性を低下させる。また、デンドライトが生成し易く、電圧維持特性が著しく低下する。これらの遷移金属および/または遷移金属化合物は、アルカリ賦活処理後の活性炭を100℃程度の温水および/または温塩酸水にて繰り返し洗浄することにより除去することが可能である。

30

【0065】

なお、本発明の遷移金属および/または遷移金属化合物含有量は、活性炭を700℃の空气中で灰化した後、灰分を酸で溶解してICPを用いて測定した値である。

(iii) 電気二重層キャパシタ

本発明に係る電気二重層キャパシタは、以上説明した活性炭を含む電極を備えている。

【0066】

本発明において、電極を製造する方法は特に限定されず、従来知られている電極の製造法を使用することができ。

40

【0067】

例えば、本発明の電極は、上記の活性炭に、ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などのバインダーを添加して混合し、得られた混合物を加圧ロール成形にてシート状あるいは板状に成形して製造することが可能である。

【0068】

このような電極を製造する際に、導電材料としての黒鉛粉やアセチレンブラックなどのカーボンブラックなどを添加することもできる。また、本発明の活性炭がマット状もしくはフェルト状のメソフェーズビッチ系活性炭素繊維である場合、集電性を向上させるためにアルミニウムなどの導電材を蒸着し電極とすることも可能である。さらに、活性炭素繊維

50

をペーパー化した後電極とすることもできる。

【0069】

このようにして製造された電極は所望の大きさ、形状に切断し、セパレータを両極の間に介在させ、容器に挿入後、電解液を注入し、封口板、ガスケットを用いて封口をかしめて単極セルとすることができる。

【0070】

このような電気二重層キャパシタの電解液としては、高電圧を適用できる有機溶媒系電解液が好ましい。

【0071】

有機溶媒としては、例えば、フロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどを挙げることができる。これらの有機溶媒は、1種または2種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0072】

また、このような有機溶媒に溶解される電解質としては、金属の陽イオン；アンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオンおよびテトラエチルアンモニウムイオンなどの4級アンモニウムカチオン；およびカルボニウムカチオンなどの陽イオンと適当な陰イオンとの塩を挙げることができる。

【0073】

上記の陰イオンとしては、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- などが挙げられる。

【0074】

具体的な電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 NaBF_4 、 $\text{Et}_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ （式中Etはエチル基である）などが挙げられる。

【0075】

また、本発明に係る活性炭は、PTFEバインダーにより一般的な方法で、例えば圧延、加圧成形などにより電極化して得られる成形密度が、 $0.80 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり、電気二重層を形成した場合の単位重量当たりの放電容量が、 $20 \sim 45 \text{ F/g}$ 、特に $30 \sim 45 \text{ F/g}$ であることが望ましい。

【0076】

ここで、本発明が適用された典型的な電気二重層キャパシタの構造につき、説明する。

【0077】

添付図1～3は、本発明に係る電気二重層キャパシタの一態様を示す図である。図示されるように、この電気二重層キャパシタ1は、2枚の加圧板3、4と、この間に設けられる一対の電極5、6とを備えている。

【0078】

電極5、6は、加圧板側において、それぞれアルミメッシュ7、8が接合されており、このアルミメッシュには、アルミワイヤ9、10の一端が溶接されている。また、電極5、6の間には、セパレータ11が設けられている。

【0079】

加圧板3、4は、各々、両側縁部から外側に突出する4個の固定用凸部12、12...を有している。そして、電極シートおよびセパレータは、この凸部12に巻回されたテフロン(R)製バンド13、13...によって、加圧板間に固定されて、電解液に浸漬される。

【0080】

【実施例】

以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はそれ限定されるものではない。

【0081】

なお、電気二重層キャパシタの耐久性能（500時間容量保持率）および電圧維持率は、

上記の方法で電気二重層キャパシタを試作後、下記の方法にて測定を行った。

【0082】

1. 500時間容量保持率

45℃において、500mAにて、2.7Vまで定電流充電後、直ちに定電流放電した時の電気二重層容量(C1)、および同一の条件で充電し2.7Vで印可した状態で500時間保持した後、定電流放電した時の電気二重層容量(C2)を測定し、(1)式により算出した。

【0083】

$$500\text{時間容量保持率}(\%) = (C2 / C1) \times 100 \quad (1)\text{式}$$

2. 電圧維持率

25℃において、500mAにて、2.7Vまで定電流充電後、2.7Vにて2時間定電圧充電し、開回路状態にした直後の電圧を(E1)、および同一の条件で充電し、開回路状態にして72時間保持後の電圧を(E2)とし、(2)式により算出した。

【0084】

$$\text{電圧維持率}(\%) = (E2 / E1) \times 100 \quad (2)\text{式}$$

【0085】

【実施例1】

メソフェーズピッチを原料として、焼成温度650℃で製造した炭素繊維2.5kgに水酸化カリウム5kgを添加し、均一に混合した。得られた混合物を100cm×50cm×6cm(高さ)の純ニッケル製の上部開放角形賦活反応容器に導入した後、賦活反応容器をバッチ式の熱風循環炉内に設置し、窒素雰囲気下にて、400℃にて3時間保持した後、350℃/時間の昇温速度にて730℃まで昇温を行い同温度にて3時間保持することによりアルカリ賦活処理を行った。次いで、常温に冷却後、90℃の温水にて、3回洗浄することにより活性炭素繊維である本発明の活性炭を製造した。

【0086】

得られた活性炭の物性(細孔容積、比表面積)および性能(容量保持率、電極密度、容量、体積容量密度、マイクロポア比率)を表1に示した。

【0087】

【実施例2】

原料炭素繊維の焼成温度を630℃にて行ったこと以外は、実施例1と同様にして活性炭を製造した。

【0088】

得られた活性炭の物性および性能を表1に示した。

【0089】

【実施例3】

原料炭素繊維の焼成温度を620℃にて行ったこと以外は、実施例1と同様にして活性炭を製造した。

【0090】

得られた活性炭の物性および性能を表1に示した。

【0091】

【比較例1】

最終賦活処理温度を900℃にて行ったこと以外は、実施例1と同様にして活性炭を製造した。

【0092】

得られた活性炭の物性および性能を表1に示した。

【0093】

【比較例2】

水酸化カリウムを7.5kg添加したこと以外は、実施例1と同様にして活性炭を製造した。

【0094】

得られた活性炭の物性および性能を表1に記載した。

【0095】

以上の結果を図4にまとめた。活性炭の細孔容積が0.3ml/g以上で良好な耐久特性を示し、特に0.3~0.4ml/gの範囲が、高体積容量密度および高耐久特性を両立することにより不可欠であることが明らかである。

【0096】

【実施例4】

アルカリ賦活処理時の400℃から730℃までの昇温を、400℃/時間の昇温速度にて行ったこと以外は、実施例1と同様にして活性炭を製造した。

【0097】

得られた活性炭の比表面積は850m²/gであり、細孔容積は0.31ml/gであり、酸素含有量は3.5重量%であり、表面官能基である、キノン基、水酸基、カルボキシル基およびラクトン基の量は、それぞれ0.38meq/g、0.44meq/g、0.12meq/gおよび0.19meq/gであった。

10

【0098】

また、上記の活性炭を用いて試作した電気二重層キャパシタの耐久性能(500時間容量保持率)は82%であった。結果を表2に示す。

【0099】

【実施例5】

アルカリ賦活処理時の400℃から730℃までの昇温を、600℃/時間の昇温速度にて行ったこと以外は、実施例1と同様にして活性炭を製造した。

20

【0100】

得られた活性炭の比表面積は860m²/gであり、細孔容積は0.35ml/gであり、酸素含有量は3.2重量%であり、表面官能基である、キノン基、水酸基、カルボキシル基およびラクトン基の量は、それぞれ0.35meq/g、0.20meq/g、0.06meq/gおよび0.20meq/gであった。

【0101】

また、上記の活性炭を用いて試作した電気二重層キャパシタの耐久性能(500時間容量保持率)は85%であった。結果を表2に示す。

【0102】

【実施例6】

アルカリ賦活処理時の400℃から730℃までの昇温を、1100℃/時間の昇温速度にて行ったこと以外は、実施例1と同様にして活性炭を製造した。

30

【0103】

得られた活性炭の比表面積は880m²/gであり、細孔容積は0.38ml/gであり、酸素含有量は3.1重量%であり、表面官能基である、キノン基、水酸基、カルボキシル基およびラクトン基の量は、それぞれ0.22meq/g、0.21meq/g、0.05meq/gおよび0.15meq/gであった。

【0104】

また、上記の活性炭を用いて試作した電気二重層キャパシタの耐久性能(500時間容量保持率)は89%であった。結果を表2に示す。

40

【0105】

【実施例7】

アルカリ賦活処理時の加熱・昇温を、400℃にて3時間保持した後、350℃/時間の昇温速度にて700℃まで昇温を行い同温度にて2時間保持することにより行ったこと以外は、実施例1と同様にして活性炭を製造した。

【0106】

得られた活性炭の比表面積は880m²/gであり、細孔容積は0.33ml/gであり、酸素含有量は3.8重量%であり、表面官能基である、キノン基、水酸基、カルボキシル基およびラクトン基の量は、それぞれ0.51meq/g、0.64meq/g、0.

50

23 meq/g であり、0.27 meq/g であった。

【0107】

また、上記の活性炭を用いて試作した電気二重層キャパシタの耐久性能（500時間容量保持率）は80%であった。結果を表2に示す。

【0108】

【比較例3】

アルカリ賦活処理時の400℃から730℃までの昇温を、200℃/時間の昇温速度に行なったこと以外は、実施例1と同様にして活性炭を製造した。

【0109】

得られた活性炭の比表面積は840 m²/g であり、細孔容積は0.29 ml/g であり、酸素含有量は3.5重量%であり、表面官能基である、キノン基、水酸基、カルボキシル基およびラクトン基の量は、それぞれ0.30 meq/g、0.22 meq/g、0.07 meq/g であり、0.17 meq/g であった。

10

【0110】

また、上記の活性炭を用いて試作した電気二重層キャパシタの耐久性能（500時間容量保持率）は65%であった。結果を表2に示す。

【0111】

【比較例4】

アルカリ賦活処理時の加熱・昇温を、400℃にて3時間保持した後、400℃/時間の昇温速度にて650℃まで昇温を行い同温度にて2時間保持することにより行なったこと以外は、実施例1と同様にして活性炭を製造した。

20

【0112】

得られた活性炭の比表面積は900 m²/g であり、細孔容積は0.34 ml/g であり、酸素含有量は4.5重量%であり、表面官能基である、キノン基、水酸基、カルボキシル基およびラクトン基の量は、それぞれ0.61 meq/g、0.94 meq/g、0.57 meq/g であり、0.53 meq/g であった。

【0113】

また、上記の活性炭を用いて試作した電気二重層キャパシタの耐久性能（500時間容量保持率）は70%であった。結果を表2に示す。

【0114】

30

【実施例8】

実施例1で製造した活性炭を用いて、90℃の温水で2回洗浄後、80℃の1N塩酸溶液で2回洗浄し、その後、90℃の温水洗浄を1回行った。

【0115】

得られた活性炭中の遷移金属および/または遷移金属化合物の総量は150 ppmであり、ニッケル含有量は18 ppmであり、鉄含有量は4 ppmであり、銅および銀含有量は、それぞれ1 ppm以下であった。

【0116】

また、上記の活性炭を用いて試作した電気二重層キャパシタの電圧維持率は、85%であった。結果を表3に示す。

40

【0117】

【参考例1】

実施例1で製造した活性炭を用いて、常温の水で3回洗浄を行った。

【0118】

得られた活性炭中の遷移金属および/または遷移金属化合物の総量は230 ppmであり、ニッケル含有量は25 ppmであり、鉄含有量は5 ppmであり、銅および銀含有量は、それぞれ1 ppm以下であった。

【0119】

また、上記の活性炭を用いて試作した電気二重層キャパシタの電圧維持率は、65%であった。結果を表3に示す。

50

【0120】

【参考例2】

洗浄容器としてステンレス材の容器を使用したこと以外は、実施例1で製造した活性炭を、さらに実施例8と同様にして洗浄を行った。

【0121】

得られた活性炭中の遷移金属および／または遷移金属化合物の総量は200 P P mであり、ニッケル含有量は20 P P mであり、鉄含有量は10 P P mであり、銅含有量は2 P P mであり、銀含有量は1 P P m以下であった。

【0122】

また、上記の活性炭を用いて試作した電気二重層キャパシタの電圧維持率は、45%であった。結果を表3に示す。 10

【0123】

【参考例3】

洗浄容器の溶接部に銀ロウを用いたものを使用したこと以外は、実施例1で製造した活性炭を、さらに実施例8と同様にして洗浄を行った。（銀ロウ＝硬ロウ中で最も広く使用されているロウ付け合金である。銀を主成分とし、銅、亜鉛、カドミウム、マンガンなどが加えられている。）

得られた活性炭中の遷移金属および／または遷移金属化合物の総量は150 P P mであり、ニッケル含有量は15 P P mであり、鉄含有量は4 P P mであり、銅含有量は1 P P m以下であり、銀含有量は1.5 P P mであった。 20

【0124】

また、上記の活性炭を用いて試作した電気二重層キャパシタの電圧維持率は、50%であった。結果を表3に示す。

【0125】

【表1】

	細孔容積 ml/g	比表面積 m ² /g	容量保持率 %	電極密度 g/cm ³	容量 F/g	体積容量密度 F/cm ³	マイクロア比率 %
比較例1	0.26	610	65	0.90	37.0	33.3	67
実施例1	0.31	720	82	0.86	38.4	33.0	73
実施例2	0.35	810	85	0.84	38.7	32.5	74
実施例3	0.38	850	89	0.81	38.3	31.0	75
比較例2	0.52	1250	89	0.71	39.2	27.8	77

【0126】

【表2】

	比表面積 m ² /g	細孔容積 ml/g	酸素含量 重量%	キノン基 meq/g	水酸基 meq/g	カルボキシル基 meq/g	ラクトン基 meq/g	耐久性能 %
実施例4	850	0.31	3.5	0.38	0.44	0.12	0.19	82
実施例5	860	0.35	3.2	0.35	0.20	0.06	0.20	85
実施例6	880	0.38	3.1	0.22	0.21	0.05	0.15	89
実施例7	880	0.33	3.8	0.51	0.64	0.23	0.27	80
比較例3	840	0.29	3.5	0.30	0.22	0.07	0.17	65
比較例4	900	0.34	4.5	0.61	0.94	0.57	0.53	70

【0127】

【表3】

	洗浄条件	遊移金属および/または遊移金属化合物量 (ppm)					電圧維持率 %
		総量	ニッケル	鉄	銅	銀	
実施例8	(A)	150	18	4	1以下	1以下	85
参考例1	(B)	230	25	5	1以下	1以下	65
参考例2	(A)	200	20	10	2	1以下	45
参考例3	(A)	150	15	4	1以下	1.5	50

(A): 90℃温水2回、80℃1N-HCl2回、90℃温水1回

(B): 常温の水で3回

10

【0128】

【発明の効果】

本発明によれば、高い体積容量密度を有し、特に長期サイクル特性、すなわち耐久性に優れた電気二重層キャパシタ並びにその電極として用いることのできる活性炭およびその製造方法を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

20

【図1】模式的斜視図

【図2】平面図

【図3】図2のC-C線矢視断面図

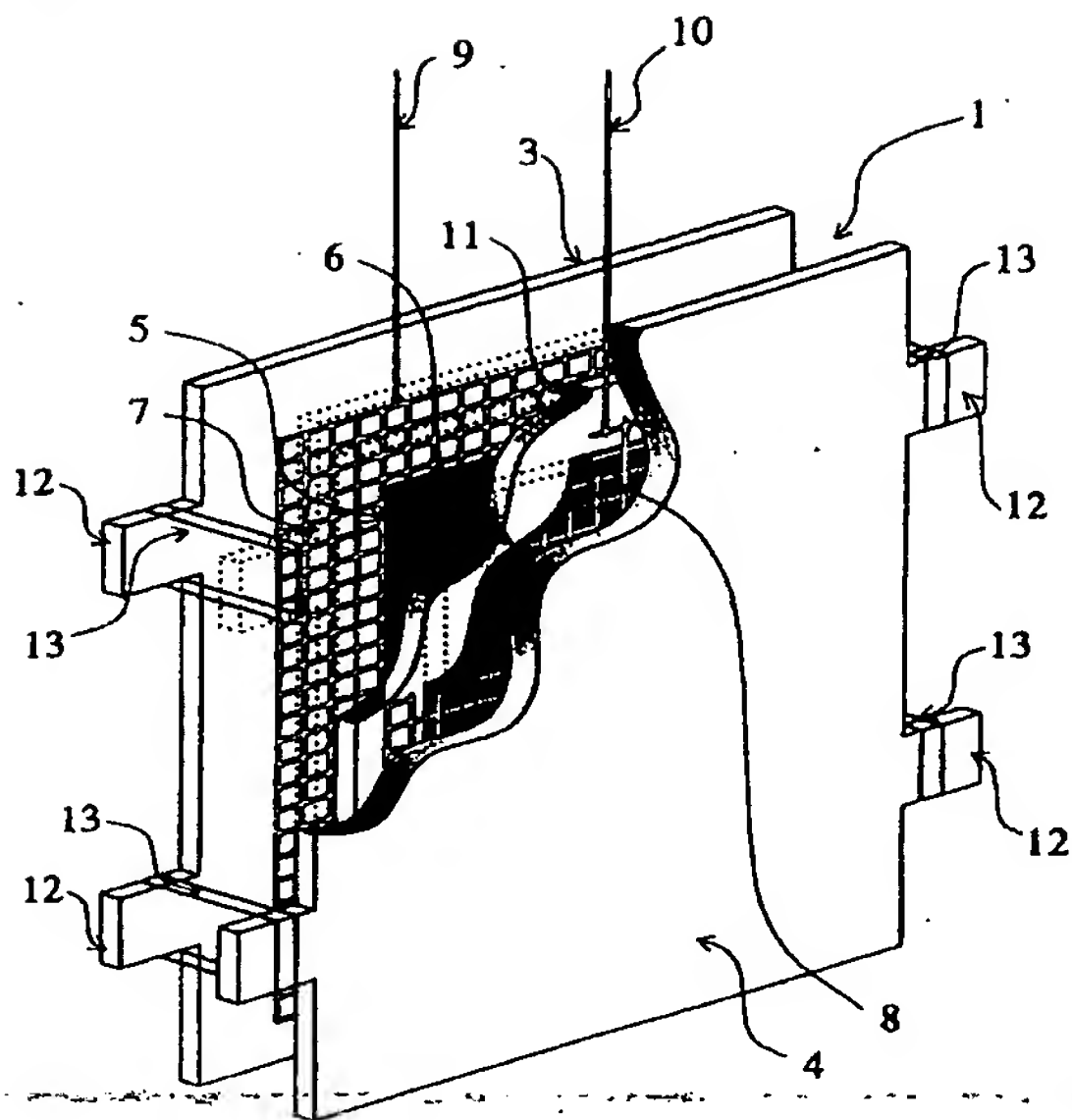
【図4】活性炭の細孔容積と容量保持率および体積容量密度との相関図

【符号の説明】

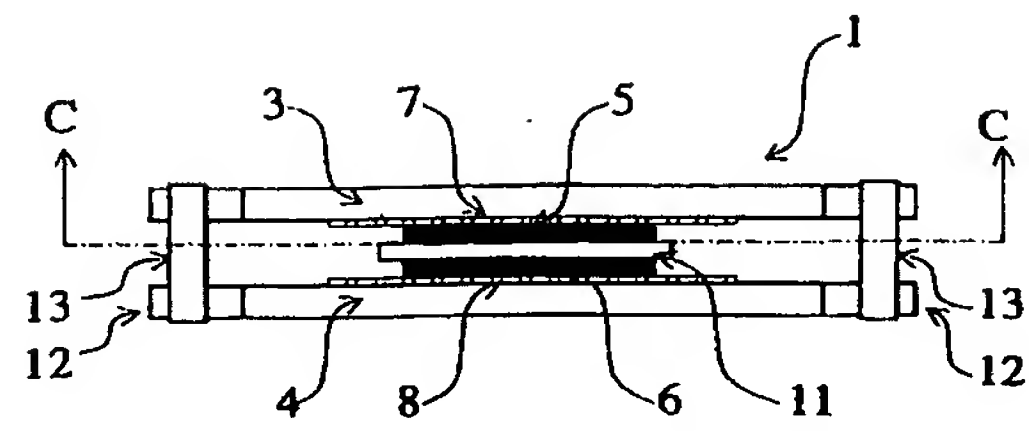
- 1. 電気二重層キャパシタ
- 3, 4. 加圧板
- 5, 6. 電極
- 7, 8. アルミメッシュ
- 9, 10. アルミワイア
- 11. セパレータ
- 12. 固定用凸部
- 13. バンド

30

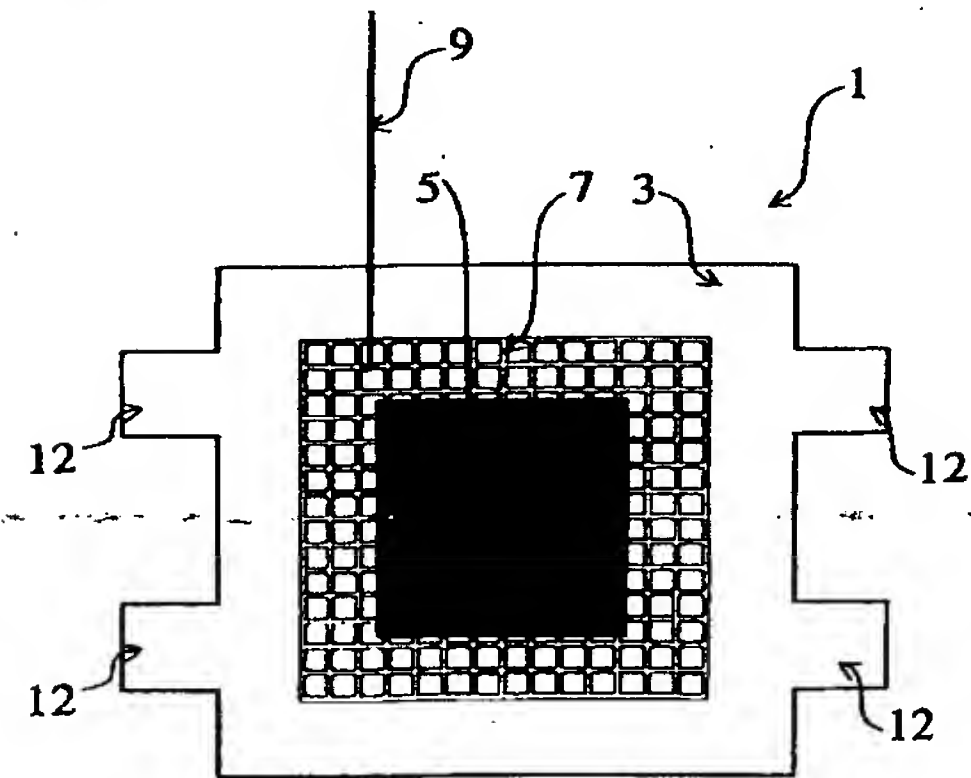
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

